Zur

Kenntniss des Phenazons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Lothar Meyer

aus Ostrowo.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0058

Einleitung.

Seit der Auffindung jener merkwürdigen intramolekularen Umlagerung des Hydrazobenzols unter dem Einfluss von Mineralsäuren in das isomere basische Benzidin durch Zinin[1] im Jahre 1845 ist der Technik ein grosses Gebiet erschlossen. Allerdings ist der technische Werth des Benzidins, der in der Fähigkeit dieser Base, substantive Baumwollfarbstoffe zu liefern, besteht, erst seit einem Decennium bekannt. Die Literatur, namentlich die Patentliteratur, weist seit jener Zeit eine hervorragende Zahl von Untersuchungen über Abkömmlinge des Diphenyls auf. Auch die Homologen des Benzidins haben in die Technik Eingang gefunden; so wird z. B. das Tolidin fabrikmässig dargestellt und findet eine ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Farbstoffen.

Da die vorliegende Arbeit sich mit Derivaten des o-Tolidins beschäftigen wird, so sei über die wissenschaftlichen Untersuchungen des Ditolyls und seiner Abkömmlinge eine kurze Betrachtung vorausgeschickt.

Petriew[2] unterwarf zuerst Ortho-Nitrotoluol der alkalischen Reduction mittelst Natriumamalgam und erhielt

---

[1] Zinin, Journal für prakt. Chemie 36, 93.

[2] Petriew, Ber. d. D. Chem. Ges. VI, 557.

aus dem so gewonnenen Hydrazotoluol durch Einleiten von unterchloriger Säure in die ätherische Lösung ein Tolidin, das aber, seinem Schmelzpunkt (112 °) zufolge, unreiner Natur gewesen sein muss.

Schultz[1] stellte aus dem erhaltenen Körper durch Elimination der Amidogruppen den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Ditolyl dar, welches er durch Oxydation in Isophtalsäure überführte. Hierdurch wurde die Metastellung der Methylgruppen zur Bindestelle der beiden Benzolkerne erwiesen.

Die Constitution des erhaltenen Ditolyls ist mithin diese:

Da die Bildung der Base in analoger Weise wie die des Benzidins erfolgt ist, indem Ortho-Hydrazotoluol aus Ortho-Nitrotoluol erhalten wurde, so müssen sich auch die Amidogruppen in Ortho-Stellung zu den Methylgruppen befinden, so dass das zugehörige Tolidin nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

Durch Untersuchungen von Schultz[2] und Stolle[3] wird diese Annahme bestätigt, indem der erstere nach

---

[1] Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XV, 1539 und XVII, 467

[2] Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XVII, 468.

[3] E. Stolle, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 1096.

Ersetzung der Amidogruppen durch Brom aus Ortho-Tolidin die Brom-meta-Toluylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ Br\\(2)\ CH_3\\(4)\ CO_2H\end{cases}$$

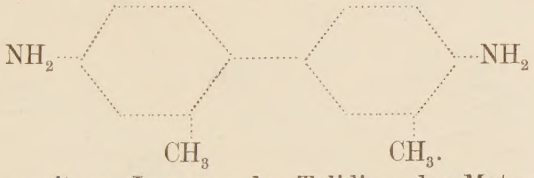
und der zweite auf ähnlichem Wege die Chlor-meta-Toluylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ Cl\\(2)\ CH_3\\(4)\ CO_2H\end{cases}$$

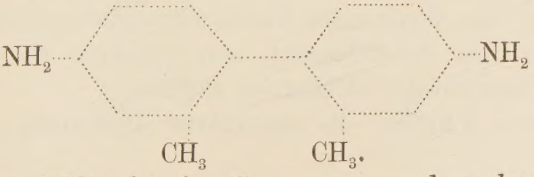
darstellte.

Von den Isomeren des eben behandelten Ortho-Tolidins sind noch drei bekannt. Schultz[1] erhielt bei der Reduction des asymmetrischen Azotoluols ein als Iso-Tolidin bezeichnetes Isomeres.

Die Constitution dieses Körpers wird auf Grund seiner Bildungsweise wahrscheinlich durch folgendes Formelbild wiedergegeben:



Ein weiteres Isomeres des Tolidins, das Meta-Tolidin, wurde von Goldschmidt[2] dargestellt. Derselbe erhielt es durch Umlagerung von Meta-Hydrazotoluol. Es besitzt also folgende Constitution:



Sein Sulfat ist im Gegensatz zu dem des Ortho-Tolidins in Wasser leicht löslich.

---

[1] Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XVII, 469.

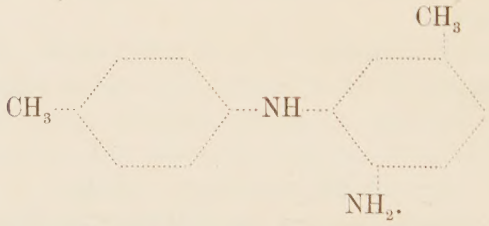
[2] Goldschmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. XI, 1626.

Als Para-Tolidin findet sich in der Literatur eine Base beschrieben, die Melms[1] durch Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung des Para-Hydrazotoluols neben Para-Azotoluol und Para-Toluidin erhalten hat.

Dieses sogenannte Para-Tolidin ist später von Schultz[2] näher untersucht worden.

Angeblich hat Schultz aus der Base den zugehörigen Kohlenwasserstoff hergestellt und diesen durch Oxydation in eine bei 273° schmelzende Säure unbekannter Constitution übergeführt.

Diese Angabe von Schultz hat sich durch eine Untersuchung von Täuber[3] als gänzlich irrthümlich erwiesen. Es ist durch diese Untersuchung nämlich mit Sicherheit festgestellt worden, dass das sogenannte Para-Tolidin gar kein Diphenyl — sondern ein Diphenylamin-Abkömmling ist, und dass es folgende Constitution besitzt:



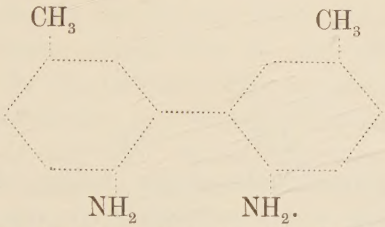
Was Schultz für Ditolyl angesprochen hat, ist höchst wahrscheinlich das Azimid gewesen; denn das von Täuber hergestellte Azimid besitzt äusserlich Eigenschaften, die denen eines Kohlenwasserstoffs gleichen und hat denselben Schmelzpunkt, den Schultz für die als Ditolyl bezeichnete Verbindung angiebt.

Bevor Täuber die angeführte Aufklärung gegeben

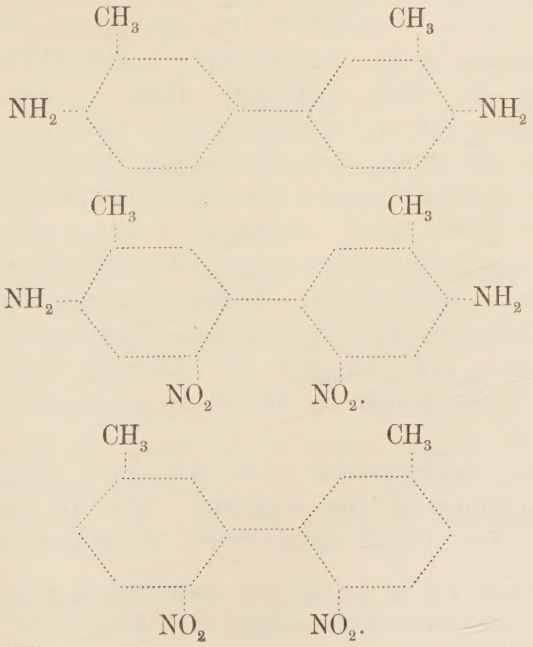
---

[1] Melms, Ber. d. D. Chem. Ges. III, 549.
[2] Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XVII, 472.
[3] Täuber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIV, 1019.

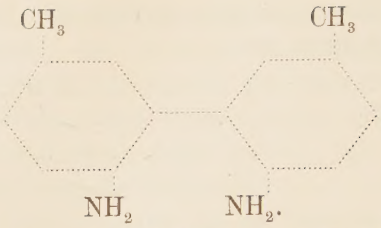
hatte, nahm man ziemlich allgemein an, dass das Para-Tolidin so constituirt sei:



Eben diese Annahme war es, die Täuber zu der in Betracht gezogenen Untersuchung veranlasste, denn er hatte, vom Ortho-Tolidin ausgehend, in Gemeinschaft mit Löwenherz[1] die Base obiger Constitution synthetisch hergestellt, und wollte durch einen directen Vergleich derselben mit dem sogenannten Para-Tolidin die Constitution dieses letzteren endgültig feststellen. Synthese und Constitution dieses letzten Tolidins ergeben sich aus folgenden Formelbildern:



[1] Täuber und Löwenherz, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIV, 2598.



Durch Ammoniakabspaltung konnte dieser Körper, ebenso wie das o-o-Diamidodiphenyl von Täuber[1] in Carbazol, in Dimethylcarbazol überführt werden.

Für die nachfolgende Untersuchung ist es von Interesse unter den Abkömmlingen des Ortho-Tolidins die Nitroderivate desselben einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Gerber[2] zeigte, dass in Uebereinstimmung mit den allgemeinen Beobachtungen über den Eintritt von Nitrogruppen in ein aromatisches Amin acetylirtes Tolidin sich in o-Stellung zu den Amidogruppen nitrirt, während die Nitrirung der nicht acetylirten Base in concentrirter Schwefelsäure zu m-Nitroverbindungen führt.

Für die m-Nitrirung des Tolidins wird dieses nach Gerber in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung ein Gemisch Salpeter- und Schwefelsäure vorsichtig eingetragen.

Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Sulfat des Nitrotolidins als ein schwach gelb gefärbtes, unlösliches Pulver aus; beim Zerlegen mit Ammoniak scheidet sich der freie Nitrokörper als amorpher orangegelber Niederschlag ab.

Die Reindarstellung des erhaltenen Meta-dinitro-Ortho-Tolidins ist eine mühsame. Gerber erhielt den Körper, aus Cumol krystallisirt, in breiten Spiessen,

---

[1] Täuber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIII, 3266 und XXIV, 197.
[2] Gerber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 746.

welche beim Trocknen verwittern. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 216—217°.

Die Wiedergabe des Constitutionsbeweises für die angenommene Formel würde hier zu weit führen, und es muss deshalb auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Durch Diazotirung des Nitrotolidinsulfats in absolut-alkoholischer Lösung und darauf folgendes Kochen des entstandenen Diazokörpers konnte Gerber den zugehörigen Nitrokohlenwasserstoff darstellen. Durch Oxydation dieses mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gelangte derselbe zur Dinitro-meta-Diphensäure.

Bei der Nitrirung des Diacet-Ortho-Tolidins verfuhr Gerber in analoger Weise wie Brunner und Witt[1] bei der des Diacetbenzidins. Er stellte so das Ortho-dinitro-diacet-ortho-tolidin dar, das in Gestalt weisser Nadeln krystallisirt und sich bei 320° zersetzt. Durch Verseifen mit Schwefelsäure erhielt er das Ortho-dinitro-ortho-tolidin, welches in schönen granatrothen Nadeln krystallisirt und bei 266—267° schmilzt.

Der Constitutionsbeweis wurde in bekannter Weise geführt, nämlich durch Reduction und Condensation der dabei resultirenden Tetraamidobase mit o-Diketonen. Die erhaltenen Azine entsprechen in ihren Eigenschaften am meisten den von Brunner und Witt[1] aus dem Dinitrobenzidin erhaltenen Azinen.

Von weiteren Nitrokörpern des Ortho-Tolidins stellte Löwenherz[2] bei Gelegenheit einer Abhandlung „Ueber Derivate des Dimeta-ditolys“ noch das Metamononitro-Ortho-Tolidin dar. Er löst zu diesem Zwecke Ortho-Tolidin in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf und trägt in die schwefelsaure Lösung des Sulfats die berechnete Menge Kalisalpeter bei 0° vorsichtig ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Sulfat des Meta-mononitro-

---

[1] Brunner und Witt, Ber. d. D. Chem. Ges. XX, 1024.

[2] Löwenherz, Rich., Berl. Inaug.-Dissert., 1892.

ortho-tolidins aus, dasselbe wird mit Ammoniak zerlegt und der erhaltene Nitrokörper in sein Chlorhydrat überführt. Durch Kochen mit Wasser dissociirt das salzsaure Salz des mitentstandenen Dinitrokörpers, während das Chlorhydrat des Mononitrotolidins intact bleibt, und so eine Trennung der beiden Nitrokörper hervorgerufen werden kann. Die Meta-Stellung der eingetretenen Nitrogruppe zur Amidogruppe wird nach Analogie des schon erwähnten von Gerber dargestellten Meta-Dinitro-Ortho-Tolidins angenommen. Der Körper krystallisirt in rothen Nadeln, welche bei 156° schmelzen.

Bekanntlich gelang es Täuber[1] aus dem von ihm dargestellten o-o-Dinitro-Diphenyl durch Reduction mit Natriumamalgam einen neuen ringförmig geschlossenen, stickstoffhaltigen Atomcomplex, das „Diphenylenazon", oder „Phenazon" von folgender Constitution darzustellen:

Dieser neue Stickstoffkohlenwasserstoff besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das von Claus[2] aufgefundene Azodiphenylen oder Phenazin, welches bei der Destillation der Calciumsalze der drei Azobenzoesäuren mit Kalk entsteht.

Claus vermuthete in dem Azodiphenylen die Verbindung, welche Täuber in jüngster Zeit dargestellt und Diphenylenazon genannt hat.

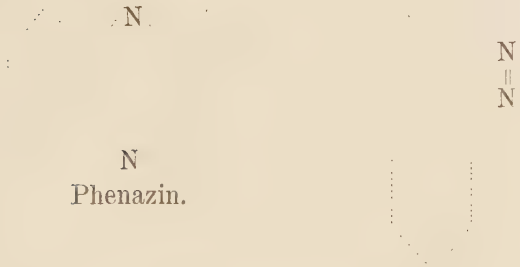
Durch eine neue Synthese des Azodiphenylens, die Ris[3] ausgeführt hat, und die in der Condensation des Brenz-

[1] Täuber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIV, 3081 und 3833.
[2] Claus. Ber. d. D. Chem. Ges. V, 367.
[3] Ris, Ber. d. D. Chem. Ges. XIX, 2206.

catechins mit o-Phenylendiamin besteht, wurde die wahre Natur der Verbindung erkannt. Dieselbe besitzt die Anthracen ähnliche Constitution

und ist jetzt allgemeiner als „Phenazin“ bekannt.

Das Diphenylenazon steht zu diesem Phenazin in denselben Beziehungen wie das Phenanthren zum Anthracen, wie eine Nebeneinanderstellung der beiden Constitutionsformeln erkennen lässt:



Phenazin. Phenazon.

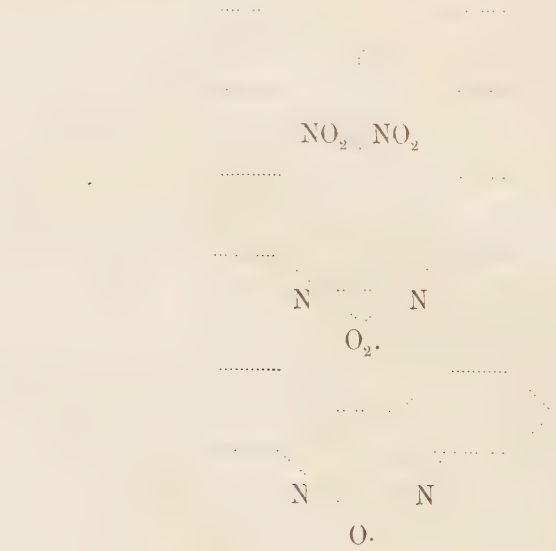
Die durch die Verschiedenheit der Constitution der beiden isomeren Verbindungen bedingten Eigenschaften sind charakteristisch genug, um im gegebenen Fall dieselben mit Sicherheit zu unterscheiden:

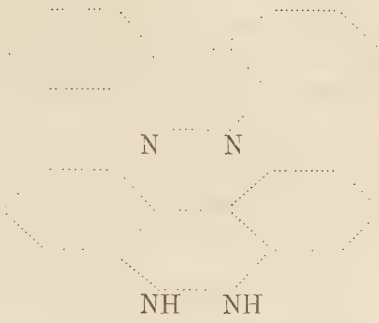
Das Phenazon schmilzt bei 156°, das Azodiphenylen bei 170°; ersteres ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, während letzteres mit diesem übergeht; das Phenazin löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, das Phenazon mit gelber; durch Oxydationsmittel wird Phenazon so gut wie nicht angegriffen, Azodiphenylen ist nur wenig wider-

standsfähig gegen dieselben. Durch Reduction mit Schwefelammon in alkoholischer Lösung wird Phenazon nicht verändert. Azodiphenylen wird dagegen zu Hydrazodiphenylen reducirt, einem wenig oxydablen Körper, während das durch Reduction mit Zink und Salzsäure erhaltene Hydrirungsproduct des Phenazons eine grosse Oxydationsfähigkeit besitzt.

Auch zu anderen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen weist das Phenazon Beziehungen auf, so kann es als Cinnolinderivat betrachtet werden, in dem sich an den stickstoffhaltigen Ring des Cinnolins ein weiterer Benzolkern angelagert hat. Am treffendsten wird das Phenazon jedoch wohl als ein ringförmig geschlossenes Azobenzol betrachtet, indem es alle jene Zwischenstufen zeigt, welche man nach Analogie der Azoverbindungen von einem Körper, welcher durch Zusammentritt zweier Moleküle Nitrobenzol entstanden gedacht ist, bei der Reduction zu erwarten hat.

Folgende Formelbilder mögen diese Vorstellung veranschaulichen:

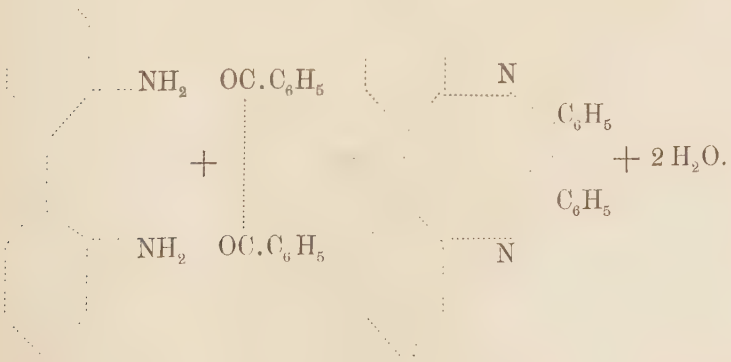




Eine Spaltung der Hydrazogruppe in zwei Amidogruppen durch Reduction gelingt jedoch nicht. Die ringförmig geschlossene Azoverbindung ist eben viel beständiger als die offene.

Die Sonderstellung, welche das Di-o-Diamidodiphenyl unter den Diaminen einnimmt und die schon in dem eingehend geschilderten Verhalten der entsprechenden Dinitroverbindung zum Ausdruck kommt, veranlasste Täuber[1] die Einwirkung von o-Diketonen auf das Diamin zu prüfen, und so erhielt Täuber, als er Benzil mit dem Diamin zusammenschmolz, unter Wasseraustritt einen neuen aus acht Atomen bestehenden Complex, der durch Wasserstoffzufuhr die doppelten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu lösen erlaubte, und damit keinen Zweifel über seine Constitution zuliess.

Der Bildungsvorgang wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



[1] Täuber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXV, 3287.

Die geschilderten Reactionen, nämlich die Darstellung des Phenazons, sowie die Condensation des o-o-Diamidodiphenyls mit Benzil sind nun von mir in die Ditolylgruppe übertragen und dadurch verallgemeinert worden.

Auch wurde die Kenntniss des Phenazons selbst durch Herstellung einiger Derivate erweitert.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial diente Ortho-Tolidin, welches ich der Freundlichkeit der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. verdanke. Dasselbe stellte ein gelblich weisses amorphes Pulver dar, das zu je 100 g in 300 ccm kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten als gut krystallisirte, fast rein weisse Masse erhalten wurde.

Der Schmelzpunkt lag genau bei 128°. Die Ausbeute betrug 80% des angewandten rohen Tolidins. Aus der Mutterlauge konnte nach dem Abdestilliren eines Theils des benutzten Alkohols noch eine zweite Portion Tolidin erhalten werden, welche durch Ueberführung in das Sulfat in brauchbaren Reinheitszustand gebracht wurde.

Darstellung von Meta-Dinitro-Ortho-Tolidin.

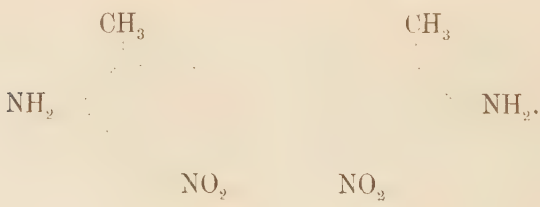
Man löst 42,4 g (1/5 Molekül) Ortho-Tolidin in 600 g destillirter Schwefelsäure auf, wobei die Temperatur bis auf 50° und darüber steigen darf. Nach eingetretener Lösung kühlt man die Masse durch Eis und Kochsalz bis auf circa 0° ab. Man trägt dann unter continuirlichem Rühren mittelst Turbine 40,4 g (2/5 Molekül) pulverisirten Kalisalpeter in kleinen Portionen so ein, dass sich die Mischung nicht über 5° erwärmt. Wenn aller Salpeter

eingetragen ist und das Thermometer keine Reactionswärme mehr anzeigt, entfernt man die Kältemischung und rührt noch eine Stunde ohne äussere Kühlung weiter. Die rothbraune, dicke Flüssigkeit wird dann in die etwa achtfache Menge kalten Wassers eingerührt. Dabei fällt das schwefelsaure Salz des m-Dinitro-o-Tolidins als hellgelbes Pulver aus. Man filtrirt durch Leinewand und wäscht die Schwefelsäure gut aus.

Das schwefelsaure Nitrotolidin wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und unter Erwärmen überschüssiges Ammoniak zugesetzt. Die freie Base scheidet sich als orangegelbes amorphes Pulver aus, das nach einiger Zeit in gelinder Wärme eine krystallinische Beschaffenheit annimmt und in diesem Zustande eine dunkelrothe Farbe zeigt.

Man erhält das so dargestellte m-Dinitro-o-Tolidin durch Absaugen und Auswaschen mit heissem Wasser als ziemlich reinen Körper, dessen Schmelzpunkt einige Grade niedriger liegt, als ihn Gerber angiebt. Eine vollkommene Reinigung durch Krystallisation aus Alkokol kann nur schwer bewerkstelligt werden.

Das hier erhaltene Dinitrotolidin ist mit dem in der Einleitung[1] erwähnten Meta-Dinitro-Ortho-Tolidin von Gerber identisch. Gerber bewies für dasselbe die folgende Constitution:



[1] Einleitung, S. 10.

Ueberführung von Meta-Dinitro-Ortho-Tolidin in Diortho-Dinitro-Ditolyl.

60 g Meta-Dinitro-Ortho-Tolidin werden als staubfeines Pulver mit 50 ccm absolutem Alkohol und 45 g destillirter Schwefelsäure sorgfältig verrieben und in 1000 g absolutem Alkohol aufgeschlemmt. Man giebt zu diesem Gemisch mehr Aethylnitrit in 50 % alkoholischer Lösung als zur Diazotirung nothwendig ist. Die Flüssigkeit wird jetzt einige Zeit auf ungefähr 20—25 ° erwärmt, wobei ein Farbenwechsel bemerkbar ist. Alsdann erhitzt man sie ganz langsam bis zur beginnenden Gasentwickelung; nachdem diese nachgelassen hat, steigert man die Temperatur zum Kochen des Alkohols und erhält ihn einige Stunden in diesem Zustande. Darauf wird die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und der Alkohol durch Abdampfen verjagt.

Die ausgeschiedenen Massen werden nach dem Trockenen mehrmals mit hochsiedendem Petroleum extrahirt und das so erhaltene Diortho-Dinitro-Ditolyl von der Formel

aus Benzol und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Gerber, welcher dieses Dinitroditolyl zuerst darstellte, giebt nicht an, welche Ausbeuten er erhalten hat. Mir gelang es nicht, dieselben über 15 % des angewandten Nitrotolidins zu steigern. Die Reaction wird wahrscheinlich durch das Entstehen von Aethoxykörpern beeinflusst.

I.

Tolazon und seine Derivate.

Wird Diortho-Dinitro-Ditolyl der Reduction mit Natriumamalgam unterworfen, so tritt Bindung der beiden

Stickstoffatome ein, und es entsteht ein neuer aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen gebildeter Ring, dessen Kohlenstoffatome zugleich den beiden Ditolylkernen angehören.

Ditolylenazon oder Tolazon.

5 g Dinitroditolyl werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung und Umschütteln mit 250 g dreiprocentigem Natriumamalgam innerhalb 45 Minuten versetzt. Man schüttelt noch einige Zeit nach und erwärmt zuletzt ein wenig. Giesst man darauf die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, filtrirt sie und verdunstet den Alkohol unter Wasserzusatz, so scheidet sich die entstandene Base krystallinisch aus.

Man trennt sie durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak von weniger basischen Verunreinigungen und reinigt sie vollends durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 % des angewandten Dinitroditolyls.

Die Verbindung schmilzt bei 187 ° zu einer gelblich grünen Flüssigkeit, welche über 360 ° fast unzersetzt destillirt.

Analyse.

1. 0,2363 g Substanz gaben 0,6987 g Kohlensäure und 0,1236 g Wasser.

2. 0,1619 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei 19 ° und 758,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:
C 80,63	80,77
H 5,81	5,77
N 13,46	13,46.

Das Tolazon besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus 20 %igem Alkohol krystallisirt es in zarten gelben Nadeln, aus 60 %igem Alkohol in schönen glänzenden Prismen, welche einen leichten Stich ins Braune zeigen.

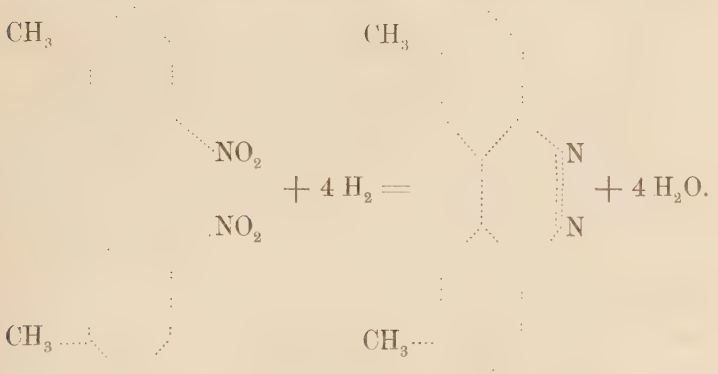
In Säuren löst sich die Base mit röthlich gelber Farbe.

Die Salze des Tolazons sind nur wenig beständig. Das Chlorhydrat kann in dunkelbraunen Krystallen erhalten werden, welche jedoch sehr leicht ihren Säuregehalt verlieren und sich in die freie Base zurück verwandeln.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Tolazons sind folgende:

In Wasser unlöslich, in Ligroïn sehr schwer, in Aether leichter, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Toluol und Chloroform sehr leicht löslich.

Die Bildungsweise und Constitution der Verbindung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Löst man Tolazon in verdünnter Salzsäure und giebt zu der heissen Lösung Zinkstaub, so wird sie sehr bald entfärbt, indem die doppelte Bindung der Stickstoffatome in die einfache, unter Aufnahme von Wasserstoff, übergeht. Das gebildete salzsaure Ditolylenhydrazon scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe konnte nicht in analysirbare Form gebracht werden, da die Abwesenheit des Reductionsmittels die sofortige Oxydation des Körpers an der Luft zur Folge hatte.

Platindoppelsalz des Tolazons.

Versetzt man Tolazon, in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid, so fällt ein schwer lösliches Doppelsalz aus, dessen Zusammensetzung analog dem Platindoppelsalz des Phenazons aus zwei Molekülen der Base, zwei Molekülen Salzsäure und einem Molekül Platinchlorid besteht, was durch eine Platinbestimmung der Verbindung ermittelt wurde.

0,1464 g Substanz gaben beim Glühen 0,0342 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{14}H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4$
Pt 23,36	23,52.

Bis 300° erhitzt, lässt das Doppelsalz keine Veränderung wahrnehmen.

Tolazondioxyd.

Wendet man bei der Reduction des o-o-Dinitro-Ditolyls Zinkstaub und Kalilauge als reducirendes Mittel an, so gelingt es, die bei der Darstellung von Tolazon nur intermediär entstehenden Oxydationsstufen desselben zu isoliren.

Es wurde zu diesem Zwecke in folgender Weise verfahren:

5 g Dinitro-Ditolyl wurden in 100 ccm Alkohol heiss gelöst. Die alkoholische Lösung wurde in siedendem Zustande mit 3 ccm 40 % Kalilauge auf einmal versetzt und 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln innerhalb zehn Minuten hinzugefügt. Das Gemisch wurde hierauf 25 Minuten unter weiterem zeitweiligen Umschütteln am Rückflusskühler kräftig gekocht und endlich heiss filtrirt. Aus der gelbbraunen alkoholischen Lösung wurden die Oxyde des Tolazons durch Zusatz von warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallinisch abgeschieden.

Eine Trennung des bei dieser Darstellungsweise mit entstandenen Monoxyds von dem vornehmlich gebildeten

Dioxyd des Tolazons wurde durch sorgfältiges Verreiben des erhaltenen Rohproductes mit concentrirter Salzsäure ermöglicht, indem das Dioxyd gar nicht von der Salzsäure aufgenommen wird, das Monoxyd dagegen in grösseren Mengen der Säure löslich ist. Ich filtrirte daher die intensiv gelbe Lösung des Monoxyds durch Glaswolle und erhielt das Dioxyd nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als schöne strohgelbe Kryställchen, die einen lebhaften Glanz besitzen.

Das Tolazondioxyd schmilzt bei 128 ° unter Zersetzung. Auf Platinblech rasch erhitzt, verbrennt es unter schwachem Verpuffen.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: In Wasser, Ligroïn und Aether unlöslich. Schwer löslich in Benzol und Toluol. Leichter löslich in Alkohol. In Eisessig sehr leicht und in Chloroform unbegrenzt löslich.

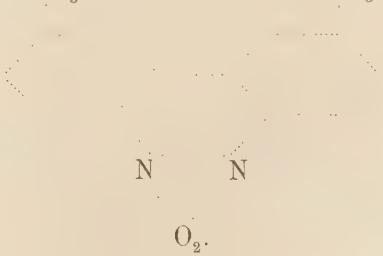
Analyse.

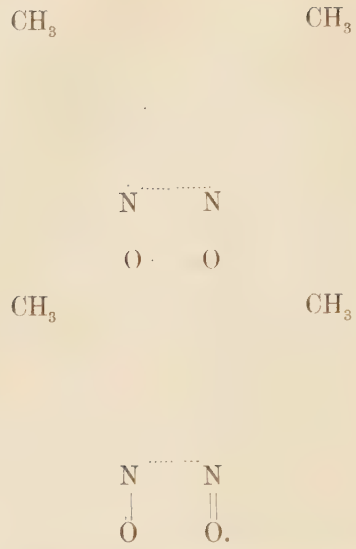
1. 0,1644 g Substanz gaben 0,4201 g Kohlensäure und 0,0796 g Wasser.

2. 0,1146 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 19 ° und 763,5 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O_2$
C	69,68	70,00
H	5,38	5,00
N	12,09	11,67.

Für die Constitution des Tolazondioxyds lassen sich folgende drei Formelbilder aufstellen:





Welche von den drei Formeln die richtige ist, kann nicht entschieden werden, da für die beschriebene Verbindung bis jetzt nur ein einziges Analogon, das Phenazondioxyd, bekannt ist, dessen Zusammensetzung auch nicht näher aufgeklärt ist.

Die Basicität des Tolazondioxyds wird noch vollständig durch den Sauerstoffgehalt verdeckt, so dass es zu Säuren keine Affinität zeigt. Bei dem Monoxyd macht sich der Mindergehalt an Sauerstoff durch eine, wenn auch nur minimale Löslichkeit in Säuren bemerkbar. Dieser geringe Unterschied reicht jedoch nicht hin, um beim Arbeiten mit geringen Mengen Substanz, wie sie mir nur zur Verfügung standen, eine Reindarstellung des Monoxyds herbeizuführen.

Diamido-Ditolylenazon oder Diamido-Tolazon.

Wendet man statt des o-o-Dinitroditolyls m-Dinitro-o-Tolidin bei der Reduction mit Natriumamalgam an, so erhält man das Diamidoderivat des Tolazons, welches mit

Säuren verschiedene Salze bildet, je nachdem nur die beiden Amidogruppen oder auch die den mittleren Ring schliessende Azogruppe an Säuren gebunden ist.

Der Körper wurde auf folgende Weise dargestellt:

8 g m-Dinitro-o-Tolidin wurden in 300 ccm kochendem Alkohol gelöst. Die bis auf circa 20° gekühlte alkoholische Lösung wurde mit 300 g dreiprocentigem Natriumamalgam versetzt, wovon die erste Hälfte bei gewöhnlicher Temperatur, der Rest in die zum gelinden Sieden erhitzte Flüssigkeit eingetragen wurde. Nach 45 Minuten war diese Operation, welche unter sorgfältigem Umschütteln ausgeführt wurde, beendet. Ich goss die braunrothe Flüssigkeit vom Quecksilber ab, filtrirte sie und verjagte den Alkohol unter Wasserzusatz. Beim Abkühlen schied sich die Base in krystallinischen Massen aus. Ich trennte diese durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt war, von der Mutterlauge. Der Körper wurde jetzt in der berechneten Menge achtprocentiger Salzsäure aufgelöst. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure schied sich sein Chlorhydrat aus, welches abgesaugt und mit starker Salzsäure ausgewaschen ward. Das salzsaure Salz wurde wieder in wenig Wasser gelöst und die Base durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhielt ich das Diamidotolazon in dunkelrothen spiessförmigen Krystallen, welche zuweilen mehrere Centimeter Länge erreichten.

Die Ausbeute betrug circa 50% des angewandten Meta-Dinitro-Ortho-Tolidins.

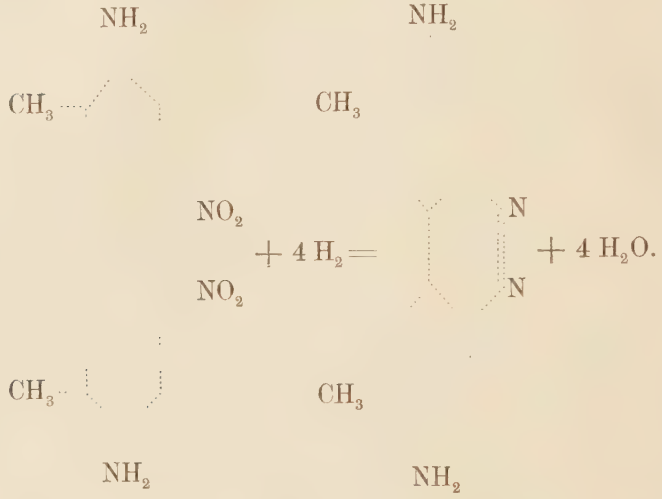
Die Base schmilzt bei 276° unter Zersetzung.

Analyse.

0,1854 g Substanz gaben 39,7 ccm Stickstoff bei 759 mm Druck und 28°.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_4$
N 23,46	23,53.

Die Bildungsweise und Constitution des Diamidotolazons wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Das Diamidotolazon ist sehr schwer löslich in Ligroïn und Wasser, etwas leichter in Aether, Benzol und Toluol; schwer löslich noch in Chloroform und endlich leicht löslich in Alkohol.

Zufolge seiner chemischen Natur vermag dieser Körper mehrere Reihen von Salzen zu bilden, deren Lösungen sich durch ihre Farben charakterisiren. Löst man das Diamidotolazon in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, so entsteht eine olivfarbene Flüssigkeit, indem jetzt nur die beiden Amidogruppen durch Säure neutralisirt sind; setzt man aber mehr Salzsäure zu, so schlägt die Farbe in bordeauxroth um, da nun auch die Azogruppe des mittelständigen Kerns Säure bindet und dreisäurige Salze entstehen.

Wird Diamidotolazon in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und die heisse intensiv rothe Lösung mit Zinkstaub versetzt, so entfärbt sie sich sehr bald vollständig und es entsteht beim Abkühlen ein krystallinischer weisser Niederschlag, welcher wahrscheinlich das Chlorhydrat des Diamidoditolylenhydrazons darstellt.

Der Körper ist vielleicht noch etwas oxydabler als das schon erwähnte Ditolylenhydrazon, und es gelang nicht, denselben in reinem Zustande darzustellen.

Dibenzyliden-Diamido-Tolazon.

Zu der Lösung von Diamido-Tolazon in Alkohol wurde etwas mehr als die berechnete Menge Benzaldehyd (zwei Moleküle auf ein Molekül der Base) hinzugefügt. Die Mischung wurde darauf kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Lösung schied sich das gebildete Benzylidenderivat des Diamidotolazons in gelben glänzenden Kryställchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit Alkohol, dem etwas Benzaldehyd zugesetzt war, ausgewaschen. Der Körper war direct analysenrein. Er schmilzt bei 239° unter Zersetzung.

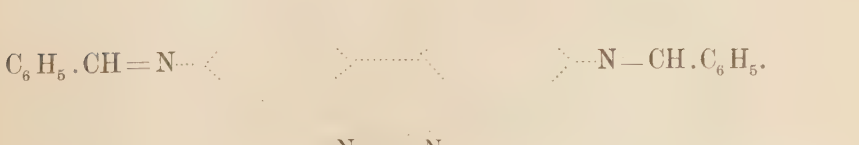
Das Benzylidendiamidotolazon lässt sich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht wieder in seine Componenten zerlegen, wobei die charakteristische rothe Farbe des Diamidotolazonchlorhydrats wieder zu Tage tritt.

Analyse.

0,2569 g Substanz gaben 0,7608 g Kohlensäure und 0,1321 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{28}H_{22}N_4$
C 80,76	81,16
H 5,71	5,31.

In Wasser ist der Körper unlöslich, in Aether spurenweise löslich, einigermassen in Alkohol und leicht löslich in Benzol und Chloroform. Die Constitution des Dibenzylidendiamidotolazons ist folgende:



II.

Die Oxydation des Tolazons.

Bei der Anstellung von Oxydationsversuchen des Tolazons wurde erwartet, zur Dicarbonsäure des Phenazons zu gelangen.

Es fand deshalb eine für die Ueberführung der beiden Methylgruppen des Tolazons in Carboxyle mehr als hinreichende Menge von Chromsäure Verwendung. Das Experiment ergab jedoch, dass nur eine Methylgruppe verbrannt wurde und damit die Monocarbonsäure des Methylphenazons resultirte. Dieser Umstand zeigt, ein wie beständiger Körper das Tolazon ist.

Von einer Zerstörung des Kerns konnte trotz stundenlanger Einwirkung von überschüssiger Chromsäure in der Hitze kein Anzeichen gefunden werden. Es hatte sich im Gegentheil noch ein Theil des angewandten Tolazons unverändert erhalten.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

1 g Tolazon wurde in 20 g 50 % Schwefelsäure gelöst. Zu der etwa 50° warmen Lösung wurden 2 g Chromsäure in 10 ccm Wasser gelöst, unter Umschütteln zugefügt, und dann das Gemenge sechs Stunden auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die rein grüne Lösung enthielt alsdann nur einen kleinen Theil ungelösten Tolazons. Es wurde jetzt die zehnfache Menge Wasser hinzugefügt und die verdünnte Lösung langsam erkalten gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich die gebildete Säure in Gestalt hellgelber Nädelchen ausgeschieden. Dieselben werden abgesaugt und mit überschüssiger Sodalösung einige Zeit digerirt. Der grösste Theil der rohen Säure ging in Lösung. Der Rückstand erwies sich seinem Schmelzpunkte zufolge als unverändertes Tolazon. Aus der dunkelbraunen Lösung des Natriumsalzes der Methylphenazonsäure wurde die freie Säure durch Zusatz von verdünnter Essigsäure krystallinisch aus-

geschieden. Die Ausbeute betrug nach Abzug des nicht oxydirten Tolazons ungefähr 70 %.

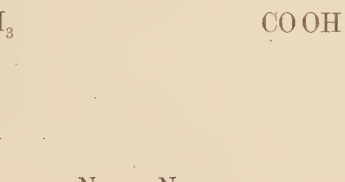
Bis 290° erhitzt, liess die erhaltene Säure keine Veränderung wahrnehmen.

Analyse.

0,2028 g Substanz gaben 0,5234 g Kohlensäure und 0,0831 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}H_{10}O_2N_2$
C	70,38	70,59
H	4,55	4,20.

Der Verbindung kommt mithin die folgende Constitution zu:



Die Säure löst sich leicht in Alkalien und Erdalkalien auf. Die gebildeten Salze zeigen keine charakteristischen Eigenschaften.

Das Silber- und das Kupfersalz sind gelatinös, schwer löslich in Wasser und von gelbgrüner Farbe. Die Salze der Eisengruppe besitzen eine ziemlich grosse Löslichkeit in Wasser. Am bemerkenswerthesten sind noch das Zink- und das Cadmiumsalz; beide sind in kochendem Wasser sehr schwer löslich, das Cadmiumsalz ist sogar nahezu unlöslich. Ihre Farbe ist eine gelblich braune. Durch verdünnte Essigsäure werden die beiden Salze in der Kälte nicht verändert; beim Kochen aber resultirt die freie Monocarbonsäure und die entsprechenden Acetate.

Leider konnten wegen der schweren Zugänglichkeit der Säure keine weiteren Versuche mit derselben unter-

nommen werden. Die Säure würde durch Elimination von Kohlendioxyd zu einem neuen Stickstoffkohlenwasserstoff, dem Methylphenazon, führen.

III.

Die Condensation von Diortho-Diamido-Ditolyl mit Benzil.

Unterwirft man o-o-Dinitroditolyl, welches bei der alkalischen Reduction mit Natriumamalgam zum Tolazon führt, der sauren Reduction mit Zinn- und Salzsäure, so gelangt man zum o-o-Diamidoditolyl oder dem Para-Tolidin[1], dessen Constitution sich aus der Synthese ergiebt und folgende ist:

CH_3 CH_3

NH_2 NH_2.

Es erschien von Interesse festzustellen, ob durch Zusammenschmelzen mit Benzil ein analoger, aus sechs Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehender ringförmiger Complex, wie er zuerst beim o-o-Diamidodiphenyl beobachtet wurde, erhalten werden könnte. Der Versuch führte in der That zu einem solchen Condensationsproduct.

Um die neue Verbindung herzustellen mischt man molekulare Mengen Diamidoditolyl und Benzil zusammen und erhitzt das Gemenge langsam im Oelbade auf 170°. Ueber 100° erwärmt, wird die Masse flüssig und beginnt Wasserdämpfe auszustossen. Beim weiteren Steigern der Temperatur wird die Flüssigkeit allmählig undurchsichtig und erstarrt gegen 170° krystallinisch. Nachdem die

[1] Einleitung S. 9.

Wasserentwickelung aufgehört hat, lässt man erkalten und übergiesst das Reactionsproduct mit wenig warmem Eisessig, derselbe löst Spuren unveränderten Diamidoditolyls und Benzils auf. Der erhaltene Condensationskörper wird aus Eisessig umkrystallisirt und so in Gestalt gelber, glänzender Krystalle vom Schmelzpunkt 235° erhalten.

Die Reaction verläuft fast quantitativ. Die Verbindung ist destillirbar und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön gelber Farbe; durch Wasser wird sie unverändert ausgeschieden. Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Körper indifferent. Reductionsmittel entfärben die gelbe Lösung desselben.

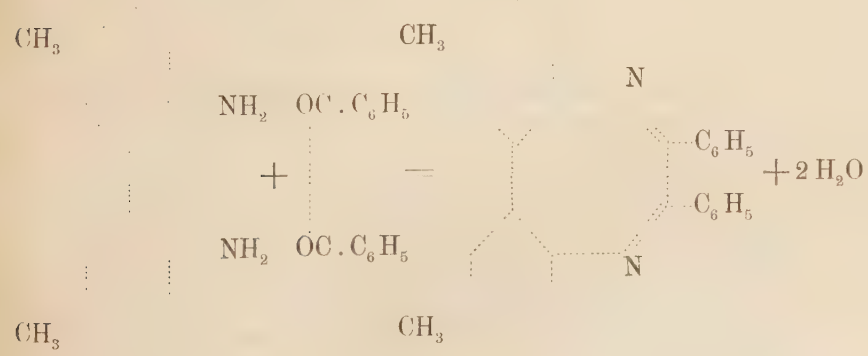
Analyse.

1. 0,1332 g Substanz gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 19° und 761 mm Druck.

2. 0,3443 g Substanz gaben 1,1045 g Kohlensäure und 0,1801 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{28}H_{22}N_2$
C	87,33	87,05
H	5,80	5,70
N	7,61	7,25.

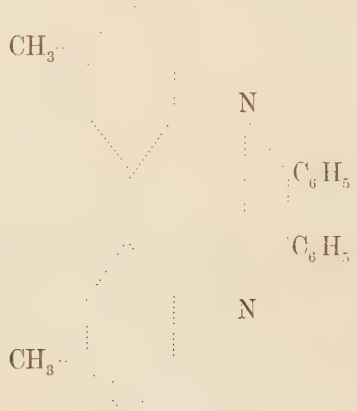
Ihrer Synthese zufolge wird die Constitution der Verbindung durch nachstehende Formelgleichung wiedergegeben:



Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind folgende: Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Aether nimmt Spuren auf. Alkohol löst sehr schwer, Phenol ein wenig leichter. In Eisessig einigermassen löslich, leicht löslich in Chlorofom; noch leichter in Toluol und endlich sehr leicht in Benzol.

Reduction des obigen Condensationskörpers.

Wie schon aus der oben aufgeführten Formel der Verbindung hervorgeht, ist doppelte Bindung der beiden Stickstoffatome mit den in Reaction getretenen Kohlenstoffatomen des Benzils anzunehmen; es ist noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, nach welcher der Condensationskörper folgender Formel entspricht:



Bei der Reduction konnte der Körper in dem stickstoffhaltigen Ring Wasserstoff aufnehmen und musste dabei, gleichgültig, ob seine Constitution der ersten oder der zweiten Formel entspricht, zu einer Verbindung führen, in welcher nur einfache Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff vorhanden waren.

Die Reduction wurde in folgender Weise ausgeführt: Der erhaltene Condensationskörper wurde auf das feinste

mit weniger Alkohol als zur Lösung erforderlich ist zerrieben und mit überschüssigem Natriumamalgam so lange am Rückflusskühler gekocht, bis eine vollständig farblose Lösung entstand. Dieselbe wurde heiss vom Quecksilber abgegossen, filtrirt und das in Lösung befindliche Reactionsproduct durch Wasser ausgefällt. Die weissen flockigen Massen wurden abgesaugt und mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, ausgewaschen. Zur Reinigung wurde der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und in Gestalt farbloser, stark glänzender Krystalle erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 163 °.

In den üblichen organischen Solventien ist der Körper mit Ausnahme des Ligroïns leicht löslich.

Verdünnte Säuren nehmen die Base auf; aus der salzsauren Lösung kann das Chlorhydrat des Körpers durch Zusatz von concentrirter Salzsäure gut krystallisirt abgeschieden werden.

Die Base ist leicht oxydabel. Durch die Einwirkung der Luft bei erhöhter Temperatur wird an dem Körper eine nicht unbeträchtliche Oxydation hervorgerufen, welche sich durch Gelbfärbung und Geruch nach Benzaldehyd kund giebt.

Analyse.

0,1628 g Substanz gaben 0,5126 g Kohlensäure und 0,0994 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{28}H_{26}N_2$
C 85,86	86,15
H 6,78	6,67.

IV.

Derivate des Phenazons.

Reducirt man o-o-Dinitrodiphenyl mit Natriumamalgam

in analoger Weise, wie es oben vom o-o-Dinitroditolyl beschrieben wurde, so erhält man Diphenylenazon oder Phenazon, von welchem sich Tolazon und seine Derivate ableiten. Es lag deshalb der Gedanke nahe, nachdem das Tolazon in seinen wesentlichen Eigenschaften untersucht worden war, die Kenntniss seines leichter zugänglichen Stammkörpers, des Phenazons, noch durch einige Derivate zu vermehren. Unter diesen waren wieder diejenigen von besonderem Interesse, welche durch Einwirkung von Brom auf Phenazon zu erwarten waren, da Claus[1] aus dem isomeren Azodiphenylen oder Phenazin Bromderivate hergestellt hatte.

Die Einwirkung von Brom auf Phenazon.

Löst man Phenazon in dem ungefähr zwanzigfachen Gewicht Eisessig auf und trägt bei gewöhnlicher Temperatur Brom im Ueberschuss ein, so fällt ohne merkbare Erwärmung oder Bromwasserstoffentwickelung ein rothbrauner krystallinischer Körper aus, dessen Gewicht nach dem Abfiltriren und vorsichtigen Auswaschen mit Eisessig etwa das Doppelte des angewandten Phenazon beträgt. Unter dem Mikroskop betrachtet, lässt sich der Körper als ein Haufwerk gelber Nadeln erkennen, die zum Theil zu compacten Massen vereint sind und in diesem Zustande eine mehr braune Farbe besitzen.

Bis 120° erhitzt, zeigt die Verbindung keine wahrnehmbare Veränderung, darüber färbt sie sich schnell dunkel und schmilzt bei 125° unter völliger Zersetzung.

Aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in welchen der Körper mit Ausnahme des Alkohols schwer löslich ist, lässt sich das bromirte Phenazon nicht unverändert umkrystallisiren. Löst man die Verbindung in Alkohol, so scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser gelbe nadelförmige Krystalle ab, welche jedoch völlig frei von Brom

[1] Claus, Ber. d. D. Chem. Ges. V, 368.

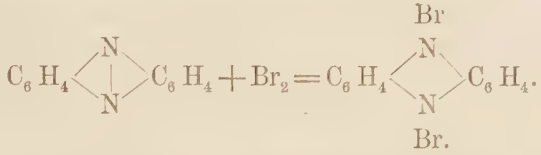
sind und genau den Schmelzpunkt des angewandten Phenazons besitzen.

In trockenem Zustande ist der Körper ziemlich beständig und die nach Carius ausgeführte Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1048 g Substanz gaben 0,1147 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_8N_2Br_2$
Br 46,57	47,06.

Der erhaltene Körper muss mithin als ein Additionsproduct des Phenazons von der Formel $C_{12}H_8N_2Br_2$ betrachtet werden. Claus erhielt bei der Einwirkung von Brom auf Phenazin ebenfalls einen Additionskörper, den er nach folgender Gleichung entstanden annimmt:



Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass die ringschliessende Azogruppe des Phenazons eine ähnliche Addition von Brom eingehen sollte, sondern ich möchte eher eine Anlagerung von Brom in einen der Phenylkerne des Phenazons annehmen.

Die Nitrirung des Phenazons.

Die schon in der Einleitung[1] betonte Widerstandsfähigkeit des Phenazons gegen oxydirende Agentien liess voraussehen, dass die Nitrirung dieses Körpers nur durch die energische Einwirkung von Salpetersäure würde hervorgerufen werden können. Es wurde deshalb Phenazon direct mit starker Salpetersäure erhitzt oder in destillirter Schwefelsäure gelöst mit Kalisalpeter behandelt.

Man erhält auf diese Weise verschiedene Nitrophenazone.

[1] Einleitung, S. 13.

Ich bezeichne die beiden Mononitrophenazone, die ich erhielt, als α- und β-Verbindung.

α-Mononitrophenazon.

Phenazon vom Schmelzpunkt 156° wurde in die zehnfache Gewichtsmenge reiner Salpetersäure (V. G. 1,52) portionsweise eingetragen. Die Base löste sich hierbei mit gelber Farbe ohne merkliche Erwärmung auf. Die erhaltene Lösung wurde drei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Das Reactionsproduct fiel in gelben Flocken aus. Es wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen; dann wurde es durch verdünnte Salzsäure grösstentheils in Lösung gebracht, die Lösung von einem geringen Rückstande abfiltrirt und die Nitrobase wieder mit Ammoniak gefällt.

Zur völligen Reinigung wurde sie mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und dabei in Gestalt grüngelber, undeutlich ausgebildeter Krystalle, die bei 123° unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

Die Ausbeute erreichte 80% des angewandten Phenazons und darüber.

Analyse.

0,1455 g Substanz gaben 24,2 ccm Stickstoff bei 20° und 757,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_7N_3O_2$
N 18,96	18,67.

Der Körper ist mithin als Mononitrophenazon zu betrachten.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind folgende: Leicht löslich in Eisessig, Toluol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, etwas schwerer in Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether und Ligroïn. Wasser nimmt den Körper beim längeren Kochen in Spuren auf.

Die Basicität des Phenazons hat durch den Eintritt

einer Nitrogruppe noch keinen wesentlichen Abbruch erlitten, wie sich dies durch die Säurelöslichkeit des Körpers kund giebt. Wird aber die Nitrirung weiter getrieben, so verschwinden die basischen Eigenschaften des Phenazons und das Dinitrophenazon ist so gut wie unlöslich in Salzsäure.

β-Mononitrophenazon.

Gepulvertes Phenazon wurde in der zwanzigfachen Menge destillirter Schwefelsäure aufgelöst und in die erhaltene Lösung trockener Kalisalpeter in kleinen Portionen im Ueberschuss (auf ein Molekül Phenazon 1,5 Moleküle Kalisalpeter) eingetragen. Nachdem die Lösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln gestanden hatte, wurde dieselbe mit Eis auf das zehnfache Volumen verdünnt. Der entstandene Nitrokörper fiel in gelben Flocken aus, dieselben wurden gut mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Zur Entfernung des mitgebildeten Dinitrophenazons wurde der Körper in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt.

Aus der Lösung wurde das Mononitrophenazon wieder mit Ammoniak abgeschieden. Zur Reinigung ward die Verbindung in alkoholischer Lösung mit etwas Thierkohle gekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das auf diese Weise dargestellte Nitrophenazon schied sich in Form gelber Nadeln aus, die bei 151° schmelzen.

Analyse.

0,1685 g Substanz gaben 27,6 ccm Stickstoff bei 22,5° und 761,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_7N_3O_2$
N 18,54	18,67.

Die Verbindung ist also ebenfalls ein Mononitrophenazon und isomer mit dem bei der Nitrirung mit Salpetersäure allein entstandenen Product. Ihre Verschiedenheit von dem zuerst beschriebenen Körper wird durch den um circa 30° höher liegenden Schmelzpunkt erwiesen.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: Sehr leicht in Chloroform; leicht in Essigäther, Alkohol und Eisessig; ziemlich leicht in Benzol und Toluol, schwerer in Aether und endlich unlöslich in Ligroïn. Kochendes Wasser nimmt Spuren auf.

Dinitrophenazon.

Zur Darstellung des Dinitrophenazons wurde in ähnlicher Weise wie bei der des Mononitrokörpers verfahren. Statt $1^1/_2$ Molekül fanden jetzt $2^1/_2$ Molekül Kalisalpeter Verwendung.

Das 24stündige Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde durch sechs Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbade ersetzt. Die Trennung des mit entstandenen Mononitrophenazons vom Dinitrokörper wurde wiederum durch die Salzsäurelöslichkeit des ersteren bewirkt. Zur Reindarstellung der Verbindung wurde dieselbe mehrmals in Eisessig heiss gelöst und durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden. In krystallisirtem Zustande konnte der Körper nicht erhalten werden, trotzdem die Abscheidung aus den verschiedensten Lösungsmitteln versucht wurde.

Die Ausbeute des Dinitrophenazons betrug nach Abzug der mitgebildeten Mononitroverbindung 40 % des angewandten Phenazons.

Die Verbindung schmilzt bei 194° unter Zersetzung.

Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter schwachem Verpuffen.

Analyse.

0,2146 g Substanz gaben 38,2 ccm Stickstoff bei 20° und 752,4 mm Druck.

Gefunden[1]:	Berechnet für: $C_{12}H_6N_4O_4$
N 20,15	20,74.

[1] Der etwas zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt erklärt sich durch die schwere Verbrennlichkeit der Nitrophenazone.

Das Dinitrophenazon ist, wie schon erwähnt, fast unlöslich in Salzsäure, sehr schwer löslich in Ligroïn, ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol, Toluol, Eisessig und Essigäther und endlich sehr leicht löslich in Aceton.

Es sei noch bemerkt, dass ein weiterer Eintritt von Nitrogruppen in das Phenazon durch directes Kochen von diesem mit Salpetersäurehydrat unter Ersatz der verflüchtigten Salpetersäure versucht wurde. Das erhaltene Nitrirungsproduct erwies sich aber nach Entfernung des wieder mitentstandenen Mononitrophenazons als Dinitrophenazon vom gleichen Schmelzpunkt 194°. Die gesammte Ausbeute betrug ungefähr die Hälfte des angewandten Phenazons.

Hiernach muss angenommen werden, dass der Eintritt von Nitrogruppen in das Phenazon sich auf zwei beschränkt.

Zusammenfassung.

I. Durch Reduction von Diorthodinitroditolyl mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung entsteht (1) Tolazon, welches seinem Stammkörper, dem Phenazon, sehr ähnlich ist. Die Zugänglichkeit der Base wird durch die geringen Ausbeuten an Dinitroditolyl aus Tolidin erschwert.

Wird Diorthodinitroditolyl mit Zinkstaub und Kalilauge reducirt, so entsteht das (2) Dioxyd und (3) Monoxyd des Tolazons, welche nur geringe Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften aufweisen.

Das (4) Diamidotolazon kann durch alkalische Reduction mit Natriumamalgam aus Metadinitroorthotolidin dargestellt werden. Es liefert verschiedene Salze, welche durch ihre Farbenreactionen charakteristisch sind.

Bei der Reduction durch Zinkstaub und Salzsäure entstehen aus Diamidotolazon ebenso wie aus Tolazon selbst (5) Hydrazone, welche sich sehr leicht oxydiren.

Das Diamidotolazon bildet ein schön krystallisirendes (6) Benzylidenderivat.

II. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert Tolazon die (7) Methylphenazoncarbonsäure.

Das Silber- und Kupfersalz derselben sind gelatinös. Das Zink- und Cadmiumsalz sind in Wasser unlöslich.

III. Beim Zusammenschmelzen von wahrem Paratolidin und Benzil entsteht ein analoger (8) Condensationskörper, wie ein solcher vom Diorthodiamidodiphenyl erhalten wurde. Er enthält einen gleichen aus sechs Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen gebildeten ringförmigen Complex. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung verschwindet seine gelbe Farbe und es wird (9) ein um vier Wasserstoffatome reicherer farbloser Körper gebildet, der basische Eigenschaften zeigt.

IV. Phenazon liefert beim Behandeln mit (10) Brom einen ähnlichen Additionskörper wie ihn Claus beim Azodiphenylen oder Phenazin beobachtete.

Die Nitrirung des Phenazons ist eine schwierige; sei es, dass dieselbe mit gewöhnlicher Salpetersäure vorgenommen wird, sei es, dass nascirende Salpetersäure, aus Kalisalpeter und Schwefelsäure entwickelt, Verwendung findet.

Die entstandenen Nitrokörper haben zum grössten Theil die bedeutende Krystallisationsfähigkeit des Phenazons eingebüsst. Sie sind schwer verbrennlich.

Es wurden (11, 12 und 13) zwei Mononitro- und eine Dinitroverbindung erhalten.

Vorliegende Untersuchung habe ich im Winter-Semester 1892/93 im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Dieselbe ward auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Ernst Täuber unternommen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Liebermann, besonders aber Herrn Dr. Täuber für das beständige Wohlwollen und die werthvollen Rathschläge, durch welche meine Arbeit von ihnen gefördert wurde, meinen besten Dank auszusprechen.